

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 7 月 31 日 (31.07.2003)

PCT

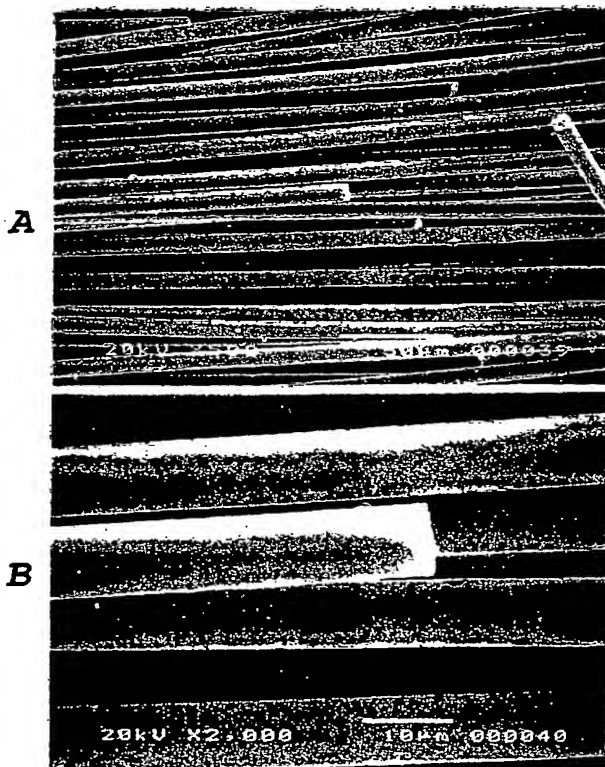
(10) 国際公開番号  
WO 03/061828 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 35/02, 35/06, 37/02, 21/06, B01D 53/86
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/07598
- (22) 国際出願日: 2002 年 7 月 26 日 (26.07.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-011734 2002 年 1 月 21 日 (21.01.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友チタニウム株式会社 (SUMITOMO TITANIUM CORPORATION) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下崎 新二 (SHIMOSAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 小笠原 忠司 (OGASAWARA, Tadashi) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 渡辺 宗敏 (WATANABE, Munetoshi) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 小田 孝治 (ODA, Kouji) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 永岡 佐太延 (NAGAOKA, Sadanobu) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 正木 康浩 (MASAKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会社内 Osaka (JP). 矢尾 正 (YAO, Tadashi) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央

/続葉有/

(54) Title: PHOTOCATALYTIC COMPOSITE MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 光触媒複合材とその製造方法



(57) Abstract: A photocatalytic composite material having high activity and being excellent in durability is prepared by coating the surface of a substrate with a continuous film of titanium dioxide through the vapor deposition method using titanium tetrachloride. When the substrate is an assembly of inorganic fibers such as a glass cloth, each fiber or filament is coated with titanium dioxide. A method which comprises a vapor deposition step of contacting a substrate heated to 100 to 300 °C such as an assembly of inorganic fibers with a mixed vapor of a vapor of the titanium tetrachloride purified by distillation and a water vapor, to form a film of a titanium dioxide precursor on the surface of the substrate, and a heating step of heating the substrate to 300 to 600 °C in an oxidizing atmosphere, to thereby convert the precursor to titanium dioxide, provides a continuous film of a photocatalyst formed on the substrate, which comprises a crystalline titanium dioxide having an average crystallite diameter of 50 nm or less and exhibits high activity and good adhesion to the substrate.

/続葉有/

BEST AVAILABLE COPY



区北浜4丁目5番33号住友金属工業株式会社内  
Osaka (JP).

(74) 代理人: 広瀬 章一 (HIROSE, Shoichi); 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高活性で耐久性に優れた光触媒複合材が、四塩化チタンからの蒸着法により基材表面を酸化チタンの連続膜で被覆することにより製造される。基材がガラスクロスのように無機繊維の集合体である場合、集合体内の個々の繊維またはフィラメントが酸化チタンで被覆される。蒸着では、100～300℃に加熱された基材、例えば、無機繊維集合体に、蒸留精製した四塩化チタン蒸気と水蒸気との混合蒸気を接触させて、基材表面に酸化チタン前駆体の膜を形成する。その後、基材を酸化性雰囲気中で300～600℃に加熱すると、平均結晶子径50 nm以下の結晶質酸化チタンからなる、高活性で基材との密着性が良好な光触媒の連続膜が基材表面に形成される。

## 明 細 書

## 光触媒複合材とその製造方法

技術分野

本発明は、織布等の繊維集合体の形態または他の任意の形態の、高活性で耐久性がよく、比較的低コストの光触媒複合材と、その製造方法に関する。本発明はまた、この光触媒複合材からなる環境浄化機能を持つ製品にも関する。

背景技術

酸化チタンをさまざまな形状、材質の基材に主に薄膜として固定化し、その光触媒作用を脱臭、抗菌、抗かび、付着汚れ分解、有害物質の分解などの環境浄化に応用する試みが精力的に行われている。

ガラスウールやガラスクロスといったガラス繊維からなる繊維集合体は、大きな反応面積が確保でき、さらに光触媒の酸化力で分解されないので、酸化チタンの固定用基材として従来より使用されてきた。

特開平 7-96202 号公報には、光硬化性有機樹脂と酸化チタンの前駆体（チタンアルコキシド、四塩化チタン、酢酸チタン等）とを溶解させた溶液にガラス繊維体を浸漬して湿式塗布した後、乾燥および焼成して有機物を除去することにより、酸化チタンの薄膜を繊維表面に形成した、液中有害物質処理用の光触媒が開示されている。

また、チタンアルコキシドといった加水分解性の有機チタン化合物の溶液を基材に塗布した後、焼成する酸化チタン薄膜の成膜法も、ゾルーゲル法としてよく知られている。

一方、タイル等の平滑な基材に酸化チタン薄膜を形成する手段として、四塩化チタンを利用した蒸着法が報告されている。四塩化チタンは、水と反応して加水分解を受け、加水分解生成物が縮合して酸化チタンに変化するので、この蒸着は厳密には化学蒸着である。例えば、特開2000-72575 号公報には、四塩化チタンの蒸気を用いて膜厚0.8 ミクロン以上の酸化チタン薄膜を形成した光触媒タイル

が開示されている。

基材、特にガラス繊維基材の表面に酸化チタンの薄膜を形成した光触媒複合材では、形成された酸化チタン薄膜に剥離やクラックが見られ、薄膜が脱落し易いため、最初から酸化チタン薄膜が部分的に欠落して活性が低かったり、光触媒活性が次第に低下し、耐久性に劣るという問題がある。

この酸化チタン薄膜の剥離やクラックは、成膜時に酸化チタン薄膜に不可避免的に発生する応力を緩和するために生ずる。酸化チタンの薄膜は、有機樹脂のような柔軟性を持たないので、応力緩和により剥離やクラックが起こり易い。特に、径の小さいガラス繊維上では、円周方向で応力が緩和し易く、形成された酸化チタン薄膜にはクラックや剥離、時には被膜の欠落が見られることが多い。

特開平 7-96202 号公報に記載のように、有機樹脂を含有する塗布液を用いて酸化チタン薄膜を形成する場合、成膜中に有機樹脂が熱分解により除去されるので、被膜の体積収縮と発生する応力はさらに大きくなる。そのため、円周方向のみならず、繊維の長さ方向においてもクラックや剥離が発生しがちである。

また、すぐ上に述べた方法やゾルーゲル法においては、塗布後の有機部分の焼成除去に長時間の焼成が必要である。長時間の焼成はコストがかかるだけでなく、その間に酸化チタン粒子の成長が過度に進み、光触媒活性が低下することがある。

四塩化チタンを用いた蒸着による酸化チタン薄膜の形成（この蒸着は、上記のように、厳密には化学蒸着であるが、以下では単に蒸着という）については、従来は二次元的な平板にしか適用されておらず、ガラス繊維集合体のように三次元的空間をもつ複雑な基材への適用は考慮されてこなかった。

蒸着法でタイルやガラス板の表面に酸化チタンの薄膜を成膜する場合、他の方法に比べて耐剥離性に優れた薄膜が得られ、加熱時間も短くてすむ。しかし、従来は、蒸着法を利用しても、高い光触媒活性が持続する酸化チタンの連続膜を安定して形成することは困難であった。

本発明の目的は、各種の基材に、高活性で耐剥離性に優れた酸化チタンの連続膜からなる光触媒膜を比較的低コストで形成することができる方法と、こうして得られる光触媒複合材を提供することである。

本発明の別の目的は、繊維集合体を基材とする、高い光触媒機能の持続が可能な光触媒複合材と、それを比較的低コストで製造する方法とを提供することである。

### 発明の開示

本発明者らは、四塩化チタンを用いた蒸着とその後の加熱を特定の温度条件下で実施すると、平均結晶子径が小さく、高活性の酸化チタンからなる光触媒の連続膜を形成することができること、およびこの方法を繊維集合体に適用すると、個々の繊維の表面が、実質的に剥離、クラック、欠落のない酸化チタンの連続膜で被覆された、高活性で耐久性に優れた光触媒複合材が得られることを見出した。

第1の側面において、本発明は、無機繊維の集合体から成り、各繊維の表面が酸化チタンからなる光触媒の連続膜で被覆されていることを特徴とする、光触媒複合材である。

「各繊維」とは、該繊維集合体を構成する最小単位の繊維を意味し、フィラメント繊維の場合には、フィラメントを意味する。この場合は各フィラメントが光触媒の連続膜で被覆されている。

酸化チタンからなる光触媒の「連続膜」による被覆とは、各繊維の全面に膜厚がほぼ一定で連続した（即ち、実質的に欠落、剥離、クラックのない）酸化チタンの薄膜が形成されていることを意味する。連続膜であるか否かは、複合材の外観をSEM（走査型電子顕微鏡）、AFM（原子間力顕微鏡）、STM（走査型トンネル顕微鏡）などで観察することで判定できる。繊維の端部は膜の乱れを生ずることがあるので、連続膜か否かは、繊維の端部以外の部位で判断する。

第2の側面において、本発明は、無機質表面を有する基材からなり、該無機質表面の少なくとも一部が、蒸着により形成された平均結晶子径50 nm以下の酸化チタンからなる光触媒の連続膜で被覆されていることを特徴とする、光触媒複合材である。基材は任意の形状をとりうる。

上記第1の側面の光触媒複合材は、100～300℃に加熱された無機繊維の集合体に四塩化チタン蒸気および水蒸気を接触させて、各繊維の表面に酸化チタン前

駆体膜を形成する蒸着工程、およびこの繊維集合体を酸化性雰囲気中で加熱して、該前駆体膜を酸化チタンからなる光触媒の連続膜に転化させる加熱工程、を含むことを特徴とする方法により製造できる。

上記第2の側面の光触媒複合材は、100～300℃に加熱された無機質表面を有する基材の該表面の少なくとも一部に、四塩化チタン蒸気および水蒸気を接触させて、該表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程、およびこの基材を酸化性雰囲気中で300～600℃に加熱して、該前駆体膜を平均結晶子径50 nm以下の結晶質酸化チタンからなる光触媒の連続膜に転化させる加熱工程、を含むことを特徴とする方法により製造することができる。

本発明は、上記の光触媒複合材からなる、環境浄化機能を有する製品および繊維製品もまた提供する。これらの製品は、光触媒活性により脱臭、抗菌、抗かび、付着汚れ分解、有害物質の分解といった環境浄化機能を示す。ここで、製品および繊維製品は、最終製品のみならず、半製品や素材も包含する意味である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の光触媒複合材の製造方法に使用できる装置構成の概要を示す説明図である。

図2Aおよび2Bは、ガラス繊維を基材として蒸着法により製造された本発明に係る光触媒複合材の外観を示す、それぞれ倍率500倍および2000倍でのSEM図である。

図3Aおよび3Bは、湿式法で製造された比較用の光触媒複合材の外観を示す、それぞれ倍率500倍および2000倍でのSEM図である。

図4および図5は、蒸着時の基材温度が本発明の範囲外である、ガラス繊維を基材とする光触媒複合材の外観を示す倍率7500倍でのSEM図である。

図6は、本発明に係る方法で石英板上に形成された光触媒膜の断面を示すSEM図である。

図7は、蒸着時の基材温度が本発明の範囲外である、石英板上に形成された光触媒膜の断面を示すSEM図である。

### 発明の実施態様の説明

本発明に係る光触媒複合材は、基材表面を、光触媒活性を有する酸化チタンの連続膜（以下、光触媒膜ともいう）で被覆したものである。基材が繊維集合体である場合、それを構成する個々の繊維（一般にフィラメント）の表面が光触媒膜で被覆される。

光触媒膜が形成される基材表面は、光触媒膜によって分解もしくは劣化を受けないよう、無機質の表面とする。基材そのものは、蒸着後の加熱工程での加熱に耐える限り、有機物（例、耐熱樹脂）から構成することも可能であるが、その場合には、光触媒膜を形成する表面は予め無機物で被覆しておく必要がある。

繊維以外の基材の例としては、例えば、タイル、セラミック、陶器等の特に建材用もしくは屋外用の窯業製品、ガラス板およびガラス製品、石材、軽量コンクリートやスレート等の建材、金属板、特に無塗装で使用されるステンレス鋼板、アルミニウム板、チタン板等が例示される。基材は多孔質体（例、ゼオライトの粒子または成形体、発泡金属、発泡セラミックス、多孔質金属焼結体）であってもよい。

基材が繊維集合体である場合、無機繊維の集合体を使用する。無機繊維としては、安価で種類も豊富なガラス繊維を使用することが好ましいが、アルミナ、炭化珪素等のセラミック繊維、ならびにステンレス、銅、鋼などの金属繊維等も使用できる。

以下では、主として、基材がガラス繊維の集合体である本発明の態様について説明するが、基材が他の無機繊維の集合体または繊維以外の形態である場合も、原則として同様に本発明を実施できる。

本発明で使用するガラス繊維の種類は特に制限されない。例えば、石英ガラス、高石英ガラス等の $\text{SiO}_2$ を主成分とするガラス繊維、ならびにEガラス、Tガラス、Cガラス、Sガラス、パイレックス（登録商標）等からなるガラス繊維等が使用できる。ガラス繊維の平均繊維径は、限定されないが、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。繊維径は、光触媒作用により分解しようとする処理物質が拡散性の高い気体や液体であるときは細かいものが好ましい。逆に、付着汚れ等の場合は、繊維径の太いものを選択することが好ましい。

無機繊維の集合体は、通常は無機繊維の機械的な集合体であり、繊維の交差部には結合点がない。しかし、繊維の交差部を融着等により結合することも可能であり、その場合には結合部を除いた各繊維の表面が光触媒膜で被覆される。

ガラス繊維集合体の形態は、フィラメントの束（ロービング）、チョップドストランド、フィラメントを紡糸したヤーン（撚りがあってもなくてもよい）、ガラスクロスと呼ばれる織布、不織布、フィラメントが無秩序に絡み合ったウール状のガラスウール等が可能である。取扱い易いのはガラス繊維の織布、即ち、ガラスクロスである。ガラスクロスの織り方は、平織り、綾織り、朱子織等、どのような織り方でも差し支えない。ガラスクロスの打込み密度、厚さ、引張強度なども限定されないが、打込み密度については縦、横ともに10～100 本/インチ、クロス厚みは0.01～2.0 mm、その引張強度は5 kgf/インチ (19 N/cm)以上が好ましい。

本発明に係る光触媒複合材では、基材の繊維集合体を構成する個々のガラス繊維（即ち、フィラメント）の表面が酸化チタンからなる光触媒の連続膜で被覆されている。被膜に剥離、クラック、欠落などの未被覆の不連続部分があると、光触媒活性が経時的に低下する。

連続膜を形成する酸化チタンは、非晶質と結晶質のいずれでもよく、これらが混在した物でもよいが、光触媒活性の点から結晶質、特にアナターゼ型の酸化チタンとすることが好ましい。酸化チタンが結晶質である場合、結晶が粗大になると光触媒活性が低下する。そのため、光触媒膜は酸化チタンの平均結晶子径が50 nm 以下であること好ましい。この平均結晶子径は、より好ましくは30 nm 以下である。酸化チタンの平均結晶子径が大きすぎると、光触媒活性のみならず、光触媒膜の基材との密着性も低下するので、光触媒複合材の耐久性にも悪影響がある。酸化チタンの平均結晶子径は、蒸着時の基材温度および蒸着後の加熱条件により制御することができる。

光触媒の酸化チタンには、活性化のために、珪素、亜鉛、ジルコニウムおよびアルミニウムの各酸化物の1種もしくは2種以上を含有させることができる。この場合、光触媒の構造は、各々の酸化物と酸化チタンが混在していてもよいし、各々の酸化物と酸化チタンが反応して形成された複合酸化物を少なくとも部分的



に含有するものでもよい。この際、母体となる酸化チタンの組織は、非晶質でもよいし、結晶質であってもよい。また、含有される金属酸化物や、場合によって生じた複合酸化物についても、その組織は非晶質でも結晶質であってもよい。

酸化チタン中の珪素、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウムの各酸化物の含有量は、チタンに対するこれらの金属 (M) の合計量の割合 (M/Ti) が 0.1~50at% の範囲となるようにすることが好ましい。この範囲外では高い光触媒活性が得られないことがある。M/Ti のより好ましい範囲は 1~30at% である。

酸化チタンは、遷移金属をドーブして部分的に酸素欠陥構造とすることにより、可視光の吸収で光触媒活性を示すことが知られている。本発明で光触媒として利用する酸化チタンも、このような可視光応答性を有する酸化チタンであってもよい。

好ましいドーブ用の遷移金属は、V、Zn、Ru、Rh、Pt、Ag、Pd および Cu よりなる群から選ぶことができる。金属種によっては、金属自体が持つ機能、例えば Zn、Ag、Cu では抗菌性、を付与することもできる。

ガラス繊維を被覆する光触媒膜の膜厚は 10 nm~2.0  $\mu$ m の範囲が好ましい。膜厚が 10 nm 未満では十分な光触媒活性が得られない。逆に、膜厚が 2.0  $\mu$ m を越えると、厚みむらが多くなって不連続面を形成しやすくなり、膜にクラックが生じたり、剥離を起こしやすくなる。また、分解対象物質が汚れの場合は、酸化チタンの膜厚増加に依存して、汚れが多く付着しやすい傾向にある。このため、弱い光量しか期待できない室内などの環境では、分解に長時間を要し、汚れが目立つ。より好ましい膜厚範囲は 20 nm ~0.8  $\mu$ m である。この範囲では高い光触媒活性を示し、被膜割れ、剥離等の少ない良好な光触媒複合材となる。

ガラス繊維を基材とする本発明の光触媒複合材は、意匠性付与等の目的で着色することも可能である。着色は色ガラスから成る繊維を用いる、顔料を含んだ着色塗料を用いて着色被膜を繊維上に形成させる、光触媒膜内に着色顔料を含有させるなど、多様な方法で行うことができる。着色塗料を用いる場合、繊維に先に着色被膜を形成してから、その上に光触媒膜を形成してもよく、逆に先に光触媒膜を形成してから、その上に着色被膜を形成することもできる。

着色塗料に含有させる顔料は、有機顔料も使用可能であるが、有機物は光触媒

の酸化力により分解する恐れがあるので、無機顔料を使用することが好ましい。同じ理由で、着色塗料中のバインダーも、アルミナ、シリコン樹脂、シリカ、酸化チタン等、難分解性物質またはその前駆体を使用することが好ましい。

着色被膜の厚みは、使用する顔料の種類やその隠蔽力などによって変わるが、0.1～100  $\mu\text{m}$ 程度が好ましい。ガラス繊維それ自体は光沢があるが、酸化チタンによる被覆や、着色によって、その光沢が損なわれる場合がある。この場合、所望により、着色被膜の上に光沢のある被膜を形成してもよい。

基材がガラス繊維以外である場合にも、上記のように顔料を利用して基材表面または光触媒膜を着色することができる。

本発明の光触媒複合材は蒸着法により製造される。この方法は、100～300  $^{\circ}\text{C}$ に加熱された基材の表面に四塩化チタン蒸気および水蒸気を接触させて、基材表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程と、その後、基材を酸化性雰囲気中で加熱して基材表面に酸化チタンからなる光触媒の連続膜を形成する加熱工程とを含む。

基材が無機繊維の集合体である場合、既に加工または集積された繊維集合体に対して蒸着を行い、個々の繊維が光触媒の連続膜で被覆された光触媒複合材を得る。無機繊維をヤーンや織布等の集合体に加工する前に光触媒膜で被覆しても、加工時に光触媒膜が損傷して剥離する可能性があるので、繊維表面が光触媒の連続膜で被覆された繊維製品を安定して製造することは困難である。

ガラスクロス等の繊維集合体に対して蒸着を適用する場合、繊維同士が接触している部分、例えば、ヤーンまたは繊維の交差部やヤーン内部の繊維接触部では、繊維同士が密着していて、酸化チタン薄膜が形成されないのではないかという懸念がある。

溶液を使用した浸漬処理の場合にはこの懸念はあたっており、湿式法では、例えばガラスクロスの一本ずつの繊維に酸化チタンの連続膜を形成することは容易でない。

しかし、本発明で採用する四塩化チタンを用いた蒸着法では、四塩化チタンの蒸気はごくわずかな隙間にも浸透するため、繊維どうしが接触している個所にも酸化チタン薄膜が形成され、クロスに加工された一本ずつの繊維が光触媒膜で完

全に被覆されるようになる。従って、蒸着法では、織布等の繊維集合体に加工した後に酸化チタン薄膜を形成しても、個々の繊維を光触媒膜で被覆することができる。

同様に、基材が多孔質体である場合にも、四塩化チタン蒸気は細孔の内部に到達するため、細孔内部まで光触媒膜で被覆することができる。

蒸着原料として、四塩化チタン以外に、チタンアルコキシドやその部分加水分解物も原理的には使用可能である。しかし、沸点が136.4℃と低い四塩化チタンは、成膜が容易である上、後述するように成膜中の収縮が小さいため、繊維表面に良好な酸化チタン薄膜の連続被覆を形成でき、性能面でも有利である。また、四塩化チタンは入手性や価格面でも優位性がある。

蒸着工程において、四塩化チタンは少なくとも部分的に加水分解を受け、高粘性のチタンオキシクロライド等の酸化チタン前駆体が生成し、この前駆体が、予め所定温度に加熱されている基材、例えば、ガラス繊維の表面に堆積する。繊維上に堆積した前駆体は、ガラス繊維の熱で低粘性化して流動し、ほぼ均一な厚みの酸化チタン前駆体の連続膜となる。次の加熱工程では、加水分解がさらに進行して塩酸が脱離し、加水分解物が脱水縮合して、繊維表面に酸化チタンの連続膜が形成される。

蒸着工程で形成される、四塩化チタン由来の酸化チタン前駆体の被膜は有機物を含んでいない。そのため、次の加熱工程での被膜の体積収縮が小さく、最終的に形成された酸化チタン薄膜はクラックや剥離などを実質的に含まない連続膜となる。一方、ゾルーゲル法や、有機樹脂を含んだ溶液への浸漬により酸化チタンを成膜すると、加熱中に有機物が熱分解・飛散するため、酸化チタン薄膜の体積収縮が大きく、クラックや剥離等を含んだ酸化チタン薄膜が生成し、連続膜とはならない。

四塩化チタン蒸気および水蒸気はいずれも、乾燥空気または不活性ガス（例、アルゴンまたは窒素）により0.1～10%（vol%）濃度となるように希釈して蒸着に使用することが好ましい。濃度が0.1%より小さいと、高い成膜速度が得られなくなる。一方濃度が10%より大きいと、基材に到達する前に四塩化チタンと水蒸気が混合される際に空間中で互いが反応して消費される比率が高くなり、四塩

化チタンの利用率が低下する。四塩化チタンの希釈蒸気は、常法に従って、希釈ガス（キャリアーガス）の乾燥空気または不活性ガスを四塩化チタンを収容した容器に通してバブリングさせることにより調製できる。希釈水蒸気は、希釈ガスに水を添加して加湿することで調製できる。

四塩化チタン蒸気と水蒸気は、蒸着を促進させるため、蒸着装置内で基材（例、繊維集合体）と接触する前に、予め混合していることが好ましい。この混合は、蒸着装置への導入前に実施してもよいが、蒸着装置内で混合すれば十分である。混合が早すぎると、基材と接触する前に四塩化チタンの加水分解が進みすぎ、四塩化チタンの利用率が下がり、成膜速度が低下する。

四塩化チタン蒸気と水蒸気の割合は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$  モル比が0.05～4の範囲内となるようにすることが好ましい。このモル比が4を越えると、蒸着前に気相中で四塩化チタンの加水分解・縮合が不必要に進み、チタン酸化物微粒子が多く発生し、ガラス繊維への接触が不均一になることがある。より好ましいモル比は0.05～1の範囲内である。

四塩化チタンの蒸着は100～300℃の基材温度で行う。即ち、蒸着時に基材は100～300℃に加熱されている。こうすると、蒸着により基材に付着した酸化チタン前駆体の膜厚が均一になり、酸化チタンの連続膜を安定して形成することが可能となる。蒸着時の基材温度は好ましくは150～250℃の範囲である。蒸着時の基材温度が100℃より低いと形成された酸化チタン薄膜の基材との密着性が低下し、酸化チタン薄膜にクラックが入り易く、連続膜を安定して形成することができない。基材温度が300℃より高いと、蒸着による成膜が不均一に進行し、平滑で密着性に優れた酸化チタン薄膜を得ることが困難となり、光触媒膜が連続膜であっても、その耐久性が低下する。

この基材温度は、蒸着前に基材を予熱することで達成しうる。予熱は蒸着装置内で行うことも可能であるが、連続操業の場合には、蒸着装置に導入する前に外部で行う。蒸着中の基材の温度低下を防止するための適当な加熱手段を設けてもよい。連続操業の場合には、基材からの放熱により蒸着装置内が加熱されるため、基材温度保持のための加熱手段は必ずしも必要ない。

四塩化チタンの蒸着は、基材からの放熱等により蒸着装置内の温度がある程度

高ければ常圧で実施できる。この場合、密閉室内で四塩化チタン蒸気および水蒸気を基材に噴霧して接触させるだけで蒸着を実施することができ、減圧を必要としないので、装置および操業コストは塗布と大差ない。

次の加熱工程では、蒸着工程で得られた、酸化チタン前駆体の連続膜を有する基材を加熱して、該前駆体を酸化チタンに転化させ、基材表面に酸化チタンからなる光触媒の連続膜を形成する。加熱は酸化性雰囲気、例えば、大気中で行う。加熱雰囲気は、大気のように水蒸気を含むことが好ましい。必要であれば、加熱雰囲気に水蒸気を供給してもよい。

加熱温度は 100～1000℃ の範囲とすることができるが、光触媒活性を高めるため 250～800 ℃ の範囲が好ましく、 300～600 ℃ の範囲がより好ましい。加熱時間は、温度、薄膜の組成によって異なるが、工業的には120 分以下とすることが好ましい。

加熱温度が 300～600 ℃ の範囲であると、平均結晶子径が50 nm 以下と微細で、アナターゼ型結晶質の酸化チタンからなる光触媒の連続膜を形成することができる。この光触媒膜は活性が非常に高く、基材との密着性も良好であるので、高活性で耐久性が良好な光触媒複合材を与える。この場合、加熱時間は30～60分とすることが好ましい。30分未満では結晶化が不十分で、60分を超えると結晶子径が粗大化する傾向がある。

これまで、蒸着法において酸化チタンの結晶子径を制御することは試みられていなかった。本発明によれば、蒸着時の基材温度とその後の加熱条件（温度と加熱時間）を制御することで、平均結晶子径が50 nm 以下と小さい、高活性で耐剥離性に優れた酸化チタンの光触媒膜を、比較的低コストで成膜することが可能となる。

蒸着工程で成膜される酸化チタン連続膜の膜厚は、四塩化チタン蒸気の希釈度（これは四塩化チタン容器の温度や希釈ガスのバブリング量に依存する）、四塩化チタン蒸気および水蒸気との基材の接触時間等により調整できる。

蒸着工程における1回当たりの成膜量は、加熱工程後の膜厚で500 nm以下とすることが好ましい。これより成膜量が多くなると、加熱工程での体積収縮が大きくなり、クラックや剥離のない連続膜が得られない場合がある。500 nmより厚膜

の光触媒膜を形成したい場合には、蒸着工程を加熱工程を繰り返して、所定の膜厚にすることが好ましい。

本発明に係る方法では、蒸着工程に使用する四塩化チタンを蒸留精製することが好ましい。蒸留精製による四塩化チタンの純度は99.9%以上が望ましい。蒸留精製し、高純度化した四塩化チタンを用いることで、高活性な光触媒複合材を安定して形成することができる。

本発明の方法では、蒸着工程や次の加熱工程において、四塩化チタンの加水分解に伴って塩酸、塩素等の酸性ガスが発生すると共に、チタンオキシクロライド、水酸化チタン、酸化チタン等のチタン酸化物や未反応の四塩化チタンを含むチタン化合物が副生する。本発明の方法は、蒸着工程および加熱工程の少なくとも一つの工程から発生する酸性ガスおよび／またはチタン化合物を除去・処理する工程をさらに含むことができる。酸性ガスは、装置の腐食を招くことがあり、また、大気中に放出すると環境に悪影響を及ぼすので除去することが好ましい。未反応の四塩化チタンやチタン酸化物などは、装置内に不必要にとどまると、酸化チタンの薄膜に付着し、剥離や粉化の原因となったり、また装置内を汚染し、製品製造に支障を来すことがある。

酸性ガスの除去・処理手段は、限定されないが、アルカリ液を当該ガスに接触させる洗浄によるものが確実で好ましい。チタン化合物の除去は、水蒸気を供給して加水分解を起こさせ、微粒子として分離する方法、吸着剤を充填した処理塔を通して吸着除去する方法などで行うことができる。

蒸着による酸化チタン連続膜の成膜において、四塩化チタン蒸気に、珪素、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の元素の化合物の蒸気を混入させてもよい。それにより、形成された酸化チタン薄膜に酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムの少なくとも一つが含まれる光触媒複合材を製造することができる。前記化合物としては、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、アルコキシドが挙げられるが、四塩化チタンについて述べたように、無機物であるハロゲン化物およびオキシハロゲン化物が好ましい。

遷移金属でドーパされた酸化チタン薄膜を成膜したい場合も、同様に、遷移金属化合物、好ましくはハロゲン化物またはオキシハロゲン化物の少量の蒸気を四

塩化チタン蒸気に混入させる。

本発明の光触媒複合材は所望の色に着色することが可能である。着色方法は前記の通りである。無機顔料を用いた着色塗料で着色する場合、基材に直接塗布しても、光触媒膜の上から塗布してもよい。しかし、光触媒膜上から塗料を塗布すると、光触媒の活性点がいくらか失われ、活性が低下することがある。そのため活性を重視するなら、予め着色した後、酸化チタン連続膜を形成する方が好ましい。着色塗料は、ディップ法、スプレー法等適当な方法で塗布すればよいが、スプレーなどの乾式方法で塗布した方が、着色塗膜を平滑にできるので好ましい。塗布後は、乾燥あるいは必要に応じて加熱して、塗膜を硬化させればよい。

本発明における光触媒複合材は、例えば図1に示すような連続型の製造装置を用いると、ロール状の繊維集合体にも対応でき、量産化できるので好ましい。

図1に示した製造装置では、ベルトに載せた基材（例、ガラス繊維集合体）を予熱炉(1)に通して予熱した後、蒸着装置(2)に送る。蒸発装置(5)では、四塩化チタンの液体を入れた容器に不活性ガスまたは乾燥空気をバブリングし、発生した希釈四塩化チタン蒸気を、例えばノズルからの噴霧により、蒸着装置(2)に供給する。蒸着装置(2)には、送気装置(6)から、水蒸気発生器により一定の水分を含有させた加湿空気、即ち、希釈水蒸気も送り込まれる。希釈四塩化チタン蒸気と希釈水蒸気は、蒸着装置(2)内で混合され、四塩化チタンが部分的に加水分解されながら基材表面に接触し、該表面に酸化チタン前駆体が堆積する。蒸着装置から搬出された基材は、別々の温度設定が可能な複数の加熱ゾーンから構成される加熱炉(3)に送り込まれて加熱される。この製造装置は、以上の製造工程で発生した酸性ガスおよびチタンオキシクロライド等を吸引し、装置外でこれらを除去・処理する装置(4)を備えている。

本発明の光触媒複合材は、酸化チタンのバンドギャップより高いエネルギーの光照射を受けることによって、光触媒作用による環境浄化機能を発現し、多様な有害物質、付着物質などの分解、除去、無害化などに優れた効果を発揮する。

この光触媒複合材は、大気あるいは水の浄化、脱臭、抗菌、抗かび、付着汚れの分解、有害物質の分解などの効果を発揮する繊維製品として、幅広く利用できる。

本発明の光触媒複合材から作製された環境浄化機能を持つ繊維製品は、例えば、衣類、寝装品、カーテン、テーブルクロスおよびマット、カーペット、壁装材、建築シート、テント、車内内装材、キッチン用品（例、キッチンカウンター、布巾など）、風呂用品（例、浴槽内張り、ユニットバスパネル）といった用途に使用できる。

繊維以外の形態の光触媒複合材は、例えば、建材、窓ガラス、屋根材、石造物、トンネル内装材、道路防護壁、標識、金属もしくはセラミック多孔質体、金属もしくはセラミック粒子を含む多様な用途に有用である。

### 実施例

#### (実施例 1)

ガラス繊維集合体を基材とする試験No. 1～10の光触媒複合材を下記のように製造した。

##### No. 1 :

厚み約10 mm の高純度シリカウール（繊維径約8.0  $\mu\text{m}$ ）を約100 mm角の正方形にカットし、これを試験材とした。

蒸留精製した四塩化チタン（純度99.99 質量%）の液体にアルゴンをバブリングし、発生した希釈四塩化チタン蒸気を蒸着装置に誘導した。この装置には同時に  $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$  モル比 = 3 になるように水蒸気を含有させた加湿空気を供給して、蒸着装置内で四塩化チタン蒸気と混合した。この蒸着装置に試験材を25℃で導入し、約300 秒間前記の混合蒸気と接触させて、蒸着を行った。その後、試験材を加熱炉内の予熱ゾーンで3分間200℃に予熱した後、加熱ゾーンで500℃で60分間加熱することにより光触媒複合材を作成した。

SEMによりこの複合材の形態観察を行ったところ、繊維（フィラメント）の表面にはクラック、剥離が見られ、連続膜ではなかった。被膜厚みは約300 nmであった。

##### No. 2 :

高純度シリカ繊維からなる綾織りクロス（繊維径約8.0  $\mu\text{m}$ 、クロス厚み0.6 mm、大きさ約100 mm角）を試験材とし、蒸着前に試験材を予熱して蒸着時の基材



温度を200℃にした以外は試験No. 1と同様の方法で、酸化チタン薄膜による被覆を施したシリカクロスを作成した。この複合材のSEM観察では、繊維の表面にクラック、剥離、欠落などがなく、厚み約400 nmの酸化チタンの連続膜で被覆されていることが確認された。

No. 3 :

混合蒸気との接触時間を500秒とする以外は試験No. 2と同様の方法で、酸化チタン薄膜により被覆されたシリカクロスを作成した。この複合材のSEM観察では、繊維の表面にクラック、剥離、欠落などが見られず、厚み約500 nmの酸化チタンの連続膜で被覆されていることが確認された。

No. 4 :

蒸着室に四塩化チタン蒸気に加えて四塩化珪素蒸気を導入する以外は試験No. 2と同様の方法で、酸化珪素を含んだ酸化チタン薄膜による被覆を施したシリカクロスを作成した。SIMS（二次イオン質量分析法）により求めた酸化珪素の含有量は、金属原子比(Si/Ti)で約25%であった。繊維表面に形成された酸化チタン系薄膜は、クラック、剥離、欠落のない厚み約400 nmの連続膜であった。

No. 5 :

Eガラス繊維からなる平織りのクロス（クロス厚み0.18 mm、打ち込み密度縦42本/インチ、横32本/インチ、大きさ約100 mm角）を試験材とし、加熱温度を450℃とする以外は試験No. 1と同様の方法で、酸化チタン薄膜による被覆を施したガラスクロスを作成した。SEM観察による被膜の形態や厚みはNo. 1と同様であった。

No. 6 :

Tガラス繊維からなる平織りクロス（クロス厚み0.6 mm、大きさ約100 mm角）を試験材とし、加熱温度を450℃とする以外、試験No. 2と同様の方法で、酸化チタン薄膜による被覆を施したガラスクロスを作成した。SEM観察によると被膜は連続膜であり、その厚みは350 nmであった。

No. 7 :

Eガラス繊維からなる糸状のヤーン（繊維径約8 μm、撚りあり、長さ20m）を試験材とし、試験No. 6に記載の方法により光触媒複合材を得た。SEM観察で

は、ヤーンを構成する繊維の表面に、クラック、剥離、欠落が見られず、厚み約 350 nmの酸化チタンの連続膜による被覆が確認された。

No. 8 :

純度<99%以下のため、やや黄色に着色した、未蒸留の四塩化チタンを用いる以外は試験No. 6と同様の方法で、酸化チタン薄膜による被覆を施したT-ガラスクロスを作成した。得られた複合材の繊維表面には400 nm程度の厚みの酸化チタン膜が観察され、SEM観察では連続膜であった。

No. 9 :

H<sub>2</sub>O/TiCl<sub>4</sub> モル比=0.5 とする以外は試験No. 2と同様の方法で、酸化チタン薄膜で被覆されたシリカクロスを作成した。SEM観察の結果、繊維の表面にはクラック、欠落、剥離はなく、厚み約400 nmの酸化チタンの連続膜で被覆されていた。

No. 10 :

予熱温度を高めて蒸着時の基材温度を400 °Cにした以外は試験No. 2と同様の方法で、酸化チタン薄膜で被覆されたシリカクロスを作成した。酸化チタンの連続膜が形成されたが、結晶が粗大になり、平均結晶子径は50 nm よりはるかに大きかった。

No. 11 : 湿式法

試験No. 1と同じシリカウールを試験材とし、チタンイソプロキシド10 gと有機樹脂10 gとの混合物を、エタノール200 g、硝酸1g、H<sub>2</sub>O 1.5 g からなる混合液に溶解した溶液に30秒間浸漬した。この試験材を、60°Cで1時間乾燥した後、450 °Cで5時間加熱し、シリカウールの繊維表面に酸化チタン被覆を施した。

得られた複合材のSEM観察では、繊維の表面に、剥離した面や被膜が重なり合った面、粉化した酸化チタンが付着した面、といった不連続面が多数観測され、連続膜ではなかった。このような被膜の粉化や剥離により、膜の耐久性が低下し、特にこすれなどが起こり易い使用状況下では、光触媒活性が急速に失われることが予測される。

上記の光触媒複合材について、下記の要領でアセトアルデヒドの分解試験を行ってその光触媒性能を評価した。

アセトアルデヒド分解試験：

各複合材を約50 mm 角の正方形に切り出した供試サンプルを、石英製反応セルに入れて、閉鎖循環ラインに接続した（合計内体積約3.0 L）。なお、試験No.7の試験材（ヤーン）は、内面積50×50 mm のガラス皿に入れ、試験に供した。空気希釈したアセトアルデヒド（濃度約240 ppm）を系内に導入して循環させながら、250 W 高圧水銀灯からUVフィルター（東芝製UV-31）を通して紫外線照射を行った。供試サンプル表面の366 nmにおける紫外線強度は0.8 mW/cm<sup>2</sup>であった。紫外線照射を行いながら、アセトアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフを用いて定量した。光触媒性能は1時間後のアセトアルデヒドの除去率から評価した。

製造条件およびSEMによる膜の連続性の観察結果とともに、上記試験結果を表1に示す。

表 1

試験 No	基材	TiCl <sub>4</sub> 純度 <sup>1</sup>	光触媒	薄膜 形成 方法	基材 温度 /℃	接触 時間 /秒	加熱 温度 /℃	膜の 状況	活性 <sup>2</sup> (%)
1	シカール	高純度	酸化チタン	蒸着	25*	300	500	クラックあり	90
2	シカロス	高純度	酸化チタン	蒸着	200	300	500	連続膜	92
3	シカロス	高純度	酸化チタン	蒸着	200	500	500	連続膜	96
4	シカロス	高純度	SiO <sub>2</sub> 含有 酸化チタン	蒸着	200	300	500	連続膜	94
5	E-ガラスクロス	高純度	酸化チタン	蒸着	25*	300	450	クラックあり	80
6	T-ガラスクロス	高純度	酸化チタン	蒸着	200	300	450	連続膜	85
7	E-ガラスヤーン	高純度	酸化チタン	蒸着	200	300	450	連続膜	85
8	T-ガラスクロス	未精製	酸化チタン	蒸着	200	300	450	連続膜	70
9	シカロス	高純度	酸化チタン	蒸着	200	300	500	連続膜	98
10	シカロス	高純度	酸化チタン	蒸着	400*	300	500	連続膜	40
11	シカール	高純度	酸化チタン	湿式	—	—	450	不連続	78

<sup>1</sup>高純度>99.99 質量%、未精製<99質量%； <sup>2</sup>アセトアルデヒド分解率

\*本発明の範囲外の条件

表1に示すように、蒸留精製した四塩化チタンを用いて繊維表面に結晶質酸化チタンの連続膜を形成した本発明の光触媒複合材は、いずれもアセトアルデヒドの分解率は85%以上と高い光触媒活性を示した。

四塩化チタンを蒸留精製しなかった試験No. 8では、連続膜は形成できたが、四塩化チタンに含まれていた不純物が酸化チタンにそのまま残留し、光触媒活性が低下した。

試験No. 2で得られた光触媒複合材のSEM写真を図2 Aおよび2 Bに示す（Aは500倍、Bは2000倍）。同様に、試験No. 11の湿式法で得られた光触媒複合材のSEM写真を図3 Aおよび3 Bに示す。また、蒸着時の基材温度が本発明の範囲外である試験No. 5（25℃）および試験No. 10（400℃）の光触媒複合材のSEM写真（500倍）をそれぞれ図4および図5に示す。

図2 Aおよび2 Bから、本発明に従って蒸着法により製造された光触媒複合材では、独立した繊維の一本一本の表面が確認できる状態で各繊維（フィラメント）の表面に連続膜が形成されていることが明らかである。本発明に従った他の光触媒複合材についても、これと同様の連続膜が形成されていた。なお、図2のSEM写真では、繊維端部に不可避免的な乱れが見られるが、連続膜形成の確認のために繊維端部をわざわざ拡大したものであり、この乱れは連続膜を否定するものではない。端部以外は完全な連続膜になっている。

一方、湿式法により形成した被膜は、図3 Aおよび3 Bからわかるように、被膜の部分的な剥がれがあちこちに見られ、連続膜になっていない。この試験No. 11の光触媒複合材では、繊維表面に形成された酸化チタン被膜が不連続であるため、最初から光触媒活性が低い上、被膜の耐久性が低く、使用中にさらに剥がれていくことが予想されるので、光触媒活性は使用中に急激に低下するものと推測される。

図4に示すように、蒸着時の基材温度が25℃と低いと、生成した光触媒膜には概ね円周方向に走る長いクラックが発生し、連続膜とならなかった。このような光触媒複合材は、酸化チタンの平均結晶子径が小さければ、表1の試験No. 1およびNo. 5に示すように、初期には比較的高い光触媒活性を示すが、光触媒膜が剥離し易く、活性は持続しない。

一方、蒸着時の基材温度が400℃と高いと、図5に示すように、結晶粒が粗大となり、光触媒膜の表面にざらつきが見られた。これは、結晶が粗大化したためであり、実施例3に示すように、平均結晶子径は50 nmよりはるかに大きくなる。この場合は、表1の試験No. 10に示すように、光触媒膜が結晶質酸化チタンからなる連続膜であっても、光触媒活性は非常に低くなる。

(実施例2)

本発明の光触媒複合材（試験No. 12 および13）を以下の条件で作製した。

No. 12 :

実施例1の試験No. 6で用いたのと同じのT-ガラス繊維よりなるガラスクロスに、市販の無機顔料を含んだセラミック系塗料（薄い青色）、次いでセラミック系の光沢塗料をスプレー塗布した。その後400℃で30分間加熱し、着色被膜を硬化させた。その後、加熱温度を450℃とする以外は、実施例1の試験No. 2と同様の方法で酸化チタンの連続膜による被覆を形成し、本発明の光沢のある青色に着色した光触媒複合材を作成した。

No. 13 :

実施例1の試験No. 6と同じの方法で、T-ガラス繊維よりなるガラスクロスに酸化チタン連続膜を被覆した複合材を作成した。その後、試験No. 12 で使用した無機顔料を含んだセラミック系塗料をスプレー塗布した。室温で24時間乾燥し、着色被膜を硬化させることによって、本発明の青色に着色した光触媒複合材を作成した。

上記の本発明の光触媒複合材（No. 12 および13）から光触媒活性評価用のサンプルを切り出し、実施例1と同様の方法でアセトアルデヒドの分解試験を行い、その触媒性能を評価した。

その結果、アセトアルデヒドの分解率は、試験No. 12 では65%、試験No. 13 では37%であった。このことから、本発明の着色した光触媒複合材も、光触媒機能を有することが確認された。なお、No. 13 の分解率がNo. 12 に比べて低いのは、酸化チタン連続被膜の触媒活性点が、その上に形成した着色塗膜によって覆われたためである。ただし、着色塗膜の硬化条件、その膜厚等を適正化する事によって、光触媒性能は十分維持できる。

以上の実施例では、蒸着法による光触媒複合材の製造工程において、蒸着装置と加熱炉から酸性ガスおよびチタン化合物が発生したので、吸引型の除去・処理装置を接続してこれら进行处理した。処理装置内では、アルカリ液で前記酸性ガスとチタン化合物を中和・洗浄した。チタン化合物は、液中で沈殿物となったので、これをデカンテーション後、除去した。

(実施例 3)

基材として40 mm 角の石英基板を使用し、実施例 1 の試験No. 2と同様にして、高純度四塩化チタンによる蒸着によって、石英基板上に酸化チタン薄膜を有する光触媒複合材を作成した。本例では、蒸着時の基材（基板）温度を25～500℃の範囲で変化させた。蒸着の接触時間は300 秒、蒸着後の加熱は500℃で60分行った。

基材温度が25℃であった場合を除いて、酸化チタンの連続膜が形成された。光触媒膜の断面をSEM観察して、インターセプト法により酸化チタンの平均結晶子径を求めた

蒸着時の基材（基板）温度が200℃および500℃であった光触媒膜の断面SEM写真をそれぞれ図6および7に示す。これらの図から、基材温度が200℃では結晶が微細であるのに対し、基材温度が500℃と高いと、非常に粗大化した結晶となることがわかる。

この40 mm 角の光触媒複合材をそのまま用いて、実施例 1 と同様の方法で、アセトアルデヒドの分解実験を行った。但し、アセトアルデヒドの初期濃度は250 ppm、紫外線照射強度は4 mW/cm<sup>2</sup>であり、試験時間は2時間として、アセトアルデヒド除去率を評価した。

また、酸化チタン薄膜と基板との密着性をテープ剥離により調査し、次のように評価した：

- ：剥離が認められない、
- ×：剥離が認められる。

以上の試験結果を蒸着時の基板温度と一緒に、次の表2にまとめて示す。

表 2

基材温度 (℃)	平均結晶子 径 (nm)	アセトアルデヒド 分解率 (%)	光触媒膜 密着性
25*	< 10	88	×
100	10	90	○
150	16	92	○
200	20	98	○
250	30	73	○
300	50	55	○
400*	500	38	×
500*	600	25	×

\*本発明の範囲外の条件

表 2 からわかるように、蒸着時の基材温度が 100～300 ℃ の範囲であると、平均結晶子径が 50 nm 以下で光触媒活性が高く、基材との密着性、従って耐久性も良好な光触媒複合材が得られた。基材温度が 300 ℃ を超えると、酸化チタンの平均結晶子径が 50 nm を超え、光触媒活性と膜の密着性のいずれも低下した。基材温度が 100 ℃ より低いと、平均結晶粒径が小さいので光触媒活性は良好であるが、基材との密着性が低下したので、光触媒膜が剥離し易く、耐久性は低いと予測される。

## 請 求 の 範 囲

1. 無機繊維の集合体から成り、各繊維の表面が酸化チタンからなる光触媒の連続膜で被覆されていることを特徴とする、光触媒複合材。

2. 前記連続膜が蒸着により形成されたものである、請求項1に記載の光触媒複合材。

3. 前記無機繊維がガラス繊維である、請求項1または2に記載の光触媒複合材。

4. 前記繊維集合体がヤーン、織布、不織布、またはウール状である、請求項1または2に記載の光触媒複合材。

5. 無機質表面を有する基材からなり、該無機質表面の少なくとも一部が、蒸着により形成された平均結晶子径50 nm以下の結晶質酸化チタンからなる光触媒の連続膜で被覆されていることを特徴とする、光触媒複合材。

6. 蒸着が四塩化チタンを用いて行われたものである請求項2または5に記載の光触媒複合材。

7. 前記光触媒が本質的に酸化チタンのみからなる、請求項1または5に記載の光触媒複合材。

8. 前記光触媒が酸化チタンに加えて、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種を含有する、請求項1または5に記載の光触媒複合材。

9. 前記光触媒が遷移金属酸化物でドーブされている、請求項1または5に記載の光触媒複合材。

10. 基材または光触媒連続膜が着色されている、請求項1または5に記載の光触媒複合材。

11. 請求項1に記載の光触媒複合材の製造方法であって、100～300℃に加熱された無機繊維の集合体に四塩化チタン蒸気および水蒸気を接触させて、各繊維の表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程、およびこの繊維集合体を酸性雰囲気中で加熱して、該前駆体膜を酸化チタンからなる光触媒の連続膜に転化させる加熱工程、を含むことを特徴とする方法。



12. 加熱工程での加熱温度が 250～800 ℃である、請求項11に記載の方法。
13. 加熱工程での加熱温度が 300～600 ℃である、請求項12に記載の方法。
14. 請求項5に記載の光触媒複合材の製造方法であって、100～300 ℃に加熱された無機質表面を有する基材の該表面の少なくとも一部に、四塩化チタン蒸気および水蒸気を接触させて、該表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程、およびこの基材を酸化性雰囲気中で 300～600 ℃に加熱して該前駆体膜を平均結晶子径50 nm 以下の結晶質酸化チタンからなる光触媒の連続膜に転化させる加熱工程、を含むことを特徴とする方法。
15. 蒸着工程において、四塩化チタン蒸気と水蒸気とを予め混合してから繊維集合体または基材表面と接触させる、請求項11または14に記載の方法。
16. 四塩化チタン蒸気が蒸留精製されたものである、請求項11または14に記載の方法。
17. 蒸着工程で接触させる四塩化チタン蒸気と水蒸気が、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$  モル比＝0.05～4 の割合である、請求項11または14に記載の方法。
18. 四塩化チタン蒸気および水蒸気がいずれも 0.1～10%濃度となるように乾燥空気または不活性ガスで希釈されている、請求項11または14に記載の方法。
19. 四塩化チタン蒸気が、珪素、亜鉛、ジルコニウム、アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の元素の化合物の蒸気を含む、請求項11または14に記載の方法。
20. 四塩化チタン蒸気が、ハロゲン化物およびオキシハロゲン化物から選ばれた少なくとも1種の遷移金属化合物の蒸気を含む、請求項11または14に記載の方法。
21. 蒸着工程における1回当たりの成膜量を膜厚500 nm以下とする、請求項11または14に記載の方法。
22. 蒸着工程および加熱工程を複数回繰り返す、請求項21に記載の方法。
23. 蒸着工程および／または加熱工程から発生する酸性ガスおよび／またはチタン化合物を除去する工程をさらに含む、請求項11または14に記載の方法。
24. 繊維集合体または基材が、蒸着工程の前に着色顔料で予め着色されている、請求項11または14に記載の方法。

25. 加熱工程の後に、無機顔料による着色工程をさらに含む、請求項11または14に記載の方法。

26. 繊維集合体を基材とする、請求項1～4および6～10のいずれかに記載の光触媒複合材からなる、環境浄化機能を有する繊維製品。

27. 請求項5～10のいずれかに記載の光触媒複合材からなる、環境浄化機能を有する製品。

1/4

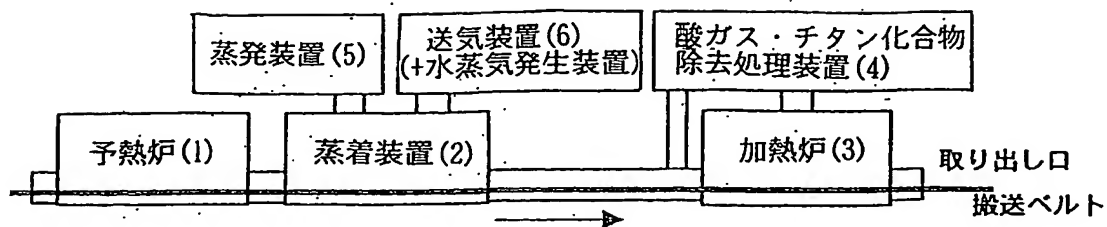


Fig. 1

Fig. 2A

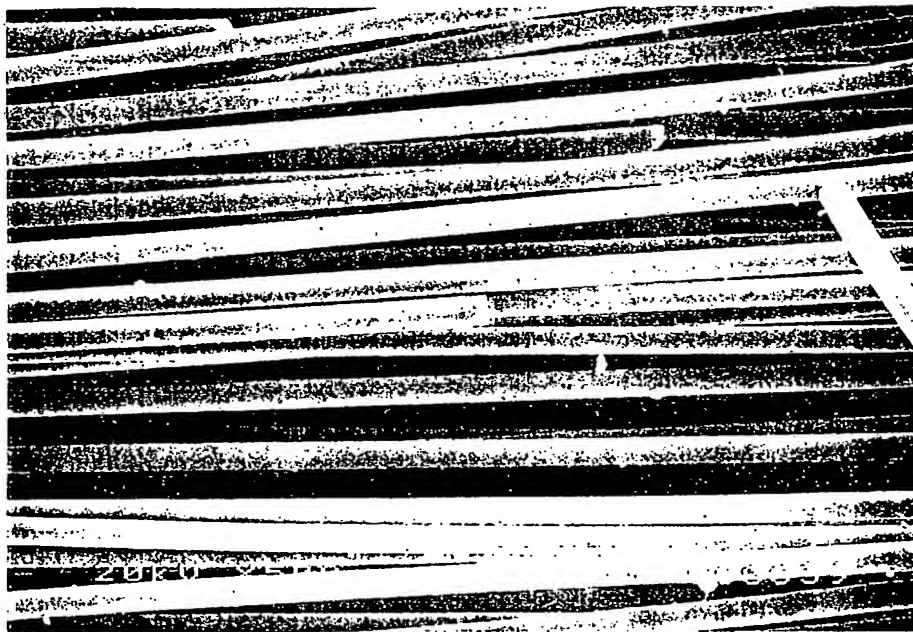


Fig. 2B



差替え用紙 (規則26)

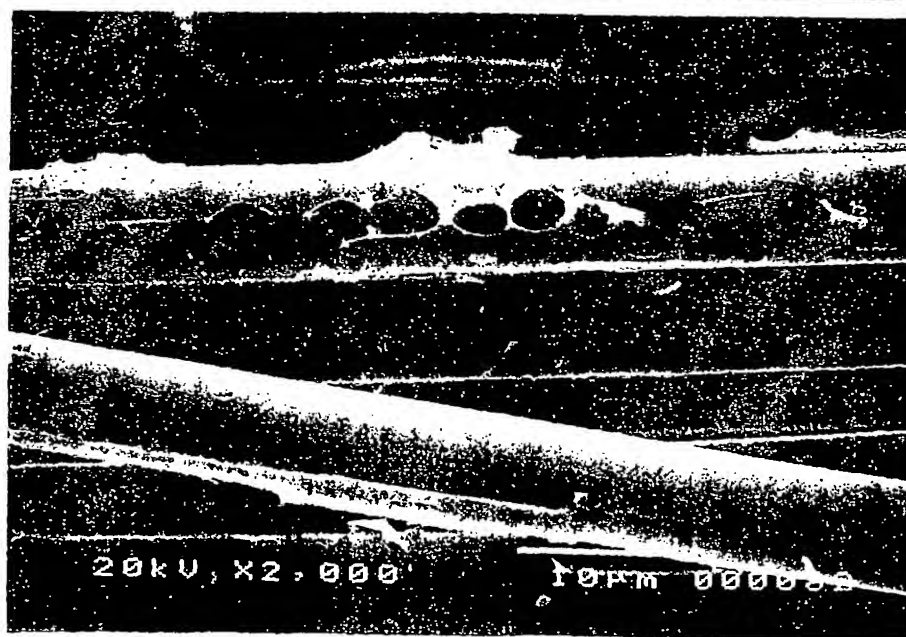
BEST AVAILABLE COPY

2/4

*Fig. 3A*

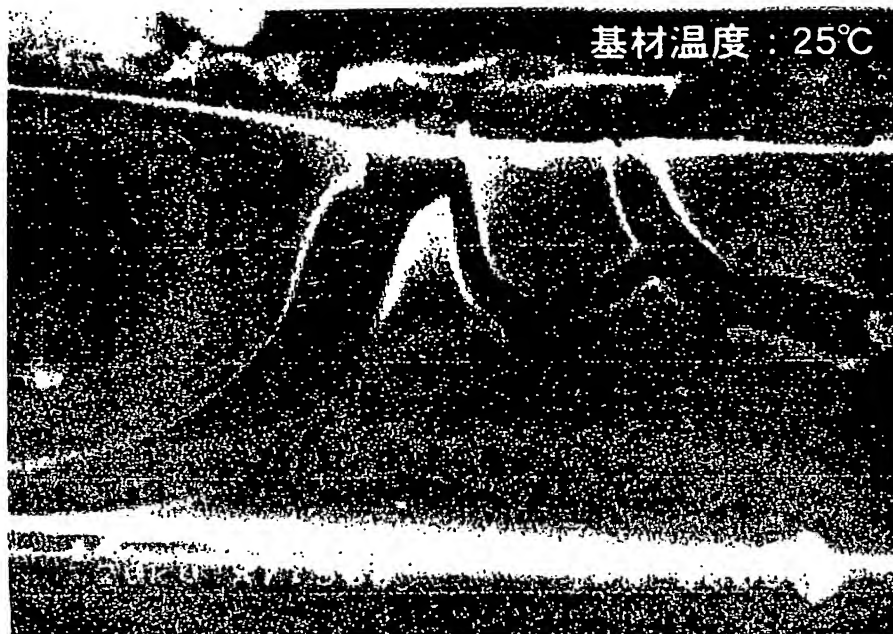


*Fig. 3B*

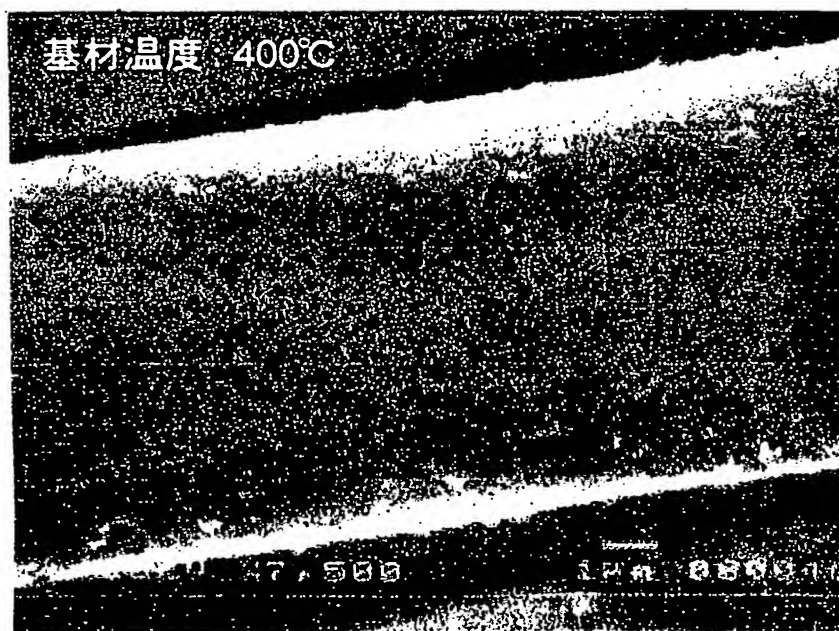


3/4

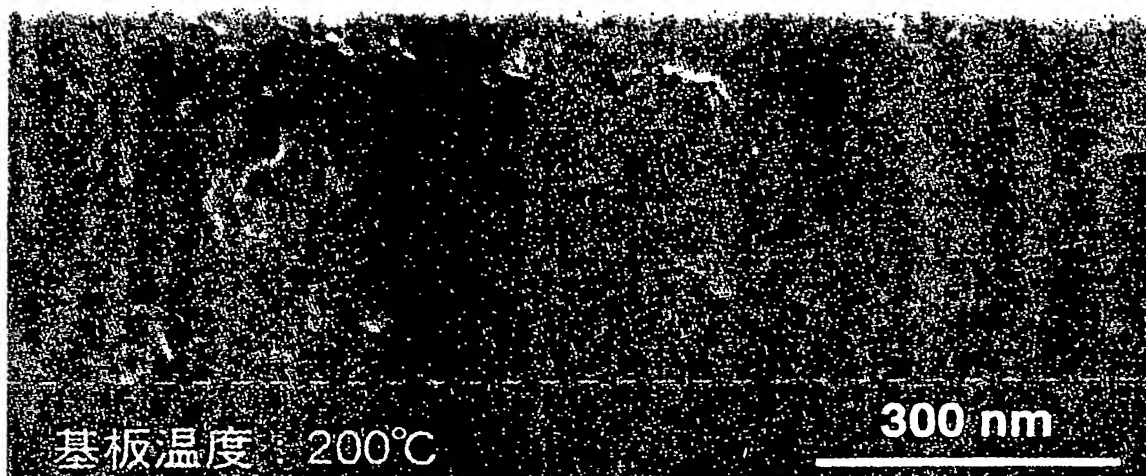
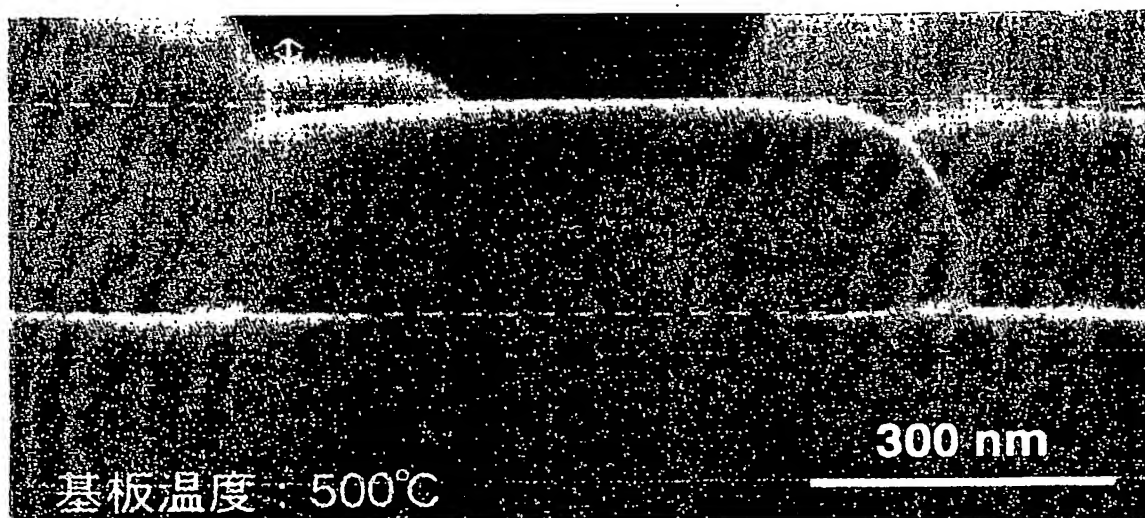
*Fig. 4*



*Fig. 5*



4/4

*Fig. 6**Fig. 7*

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/07598

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, 35/06, 37/02, 21/06, B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01J35/02, 35/06, 37/02, 21/06, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 9-947 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 January, 1997 (07.01.97), Claims; column 2, lines 7 to 12, 30 to 34; example 7 (Family: none)	1-3, 7, 26 4, 6, 8-13, 15-26
X Y	JP 6-320010 A (Nippon Muki Co., Ltd.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims; examples (Family: none)	1, 3, 4, 26 2-4, 26
Y	JP 2001-333966 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; column 3, line 25 to column 4, line 18; column 7, line 4 to column 8, line 24 (Family: none)	2-4, 8-13, 15-26

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
23 August, 2002 (23.08.02)

Date of mailing of the international search report  
03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## PCT/JP02/07598

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-512337 A (Saint Gobain Vitrage), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; examples 4 to 7; page 25, lines 5 to 14 & WO 97/10186 A & EP 850204 A & EP 1132351 A & US 6103363 A & FR 2738813 A	5-7,27 8-10,14-25
X Y	JP 2001-335343 A (Central Glass Co., Ltd.), 04 December, 2001 (04.12.01), Claims; example B-2 (Family: none)	5,7,27 8-10,14-25
X Y	JP 2000-72575 A (Inax Corp.), 07 March, 2000 (07.03.00), Claims; column 3, line 33 to column 5, line 11; examples (Family: none)	5-9,14-23, 27 6,8-25
Y	WO 98/58736 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 30 December, 1998 (30.12.98), Page 22, line 2 to page 23, line 4 & EP 1016459 A & AU 8036598 A & AU 8036698 A	10,24,25



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J35/02、35/06、37/02、21/06  
B01D53/86

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> B01J35/02、35/06、37/02、21/06  
B01D53/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
日本国登録実用新案公報 1994-2002年  
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 9-947 A (三菱レーヨン株式会社) 1997.01.07、特許請求の範囲、公報第2欄第7-12行、同第30-34行、実施例7 (ファミリーなし)	1-3, 7, 26 4, 6, 8-13, 15-26
X Y	JP 6-320010 A (日本無機株式会社) 1994.11.22、特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 26 2-4, 26
Y	JP 2001-333966 A (松下電工株式会社) 2001.12.04、特許請求の範囲、公報第3欄第25行-第4欄第18行、第7欄第4行-第8欄第24行 (ファミリーなし)	2-4, 8-13, 15-26

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.02

国際調査報告の発送日

03.09.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 雅博

4G

8516

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 11-512337 A (サンゴバン ビトラージュ) 1999. 10. 26、特許 請求の範囲、実施例 4～7、公報第25頁第5-14行 & WO 97/10186 A, & EP 850204 A, & EP 1132351 A, & US 6103363 A, FR 2738813 A	5-7, 27 8-10, 14-25
X Y	JP 2001-335343 A (セントラル硝子株式会社) 2001. 12. 04、特許請 求の範囲、実施例 B-2 (ファミリーなし)	5, 7, 27 8-10, 14-25
X Y	JP 2000-72575 A (株式会社イナックス) 2000. 03. 07、特許請求の 範囲、公報第3欄第33行-第5欄第11行、実施例 (ファミリーなし)	5-9, 14-23, 27 6, 8-25
Y	WO 98/58736 A (住友金属工業株式会社) 1998. 12. 30、公報第22頁 第2行-第23頁第4行 & EP 1016459 A, & AU 8036598 A, & AU 8036698 A	10, 24, 25